

16.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

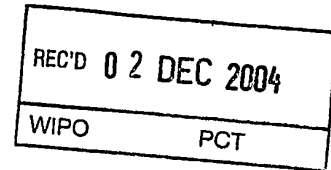
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2003年12月 2日

出願番号
Application Number:
[ST. 10/C]:

特願 2003-403504
[JP 2003-403504]



出願人
Applicant(s):

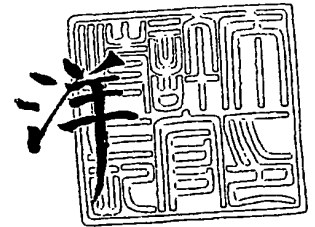
独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2004-3091376

【書類名】 特許願
【整理番号】 330-03668
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01B 31/02
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所
 つくばセンター内
 【氏名】 榊原 陽一
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所
 つくばセンター内
 【氏名】 徳本 圓
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所
 つくばセンター内
 【氏名】 ロジン オレクシー
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都八王子市みなみ野 1-1 1-4-506
 【氏名】 片浦 弘道
【特許出願人】
 【識別番号】 301021533
 【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
 【代表者】 吉川 弘之
 【電話番号】 029-861-3280
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン（PVP）からなるカーボンナノチューブ分散溶液。

【請求項 2】

アミド系極性有機溶媒がN-メチルピロリドン（NMP）であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

【請求項 3】

ポリビニルピロリドン（PVP）の添加量が 0.1～10%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

【請求項 4】

ポリビニルピロリドン（PVP）の分子量が、2万～500万であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

【請求項 5】

カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブ（SWNT）であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

【請求項 6】

カーボンナノチューブとして、保留粒子径 0.1～3.0 μm のフィルター処理によって微細なカーボンナノチューブのみを含むことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

【請求項 7】

ポリマー系ナノコンポジットにおけるカーボンナノチューブの均一分散のために使用される請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

【請求項 8】

光散乱性が減少していることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

【請求項 9】

アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散することを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

【請求項 10】

アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合した後、保留粒子径 0.1～3.0 μm のフィルター処理することによって微細なカーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】カーボンナノチューブ分散極性有機溶媒及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミド系有機溶媒及びポリビニルピロリドン（PVP）からなるカーボンナノチューブ分散溶液及びその製造方法に関する。特に、カーボンナノチューブをポリマー系ナノコンポジットなどの各種用途への応用を可能にするためのカーボンナノチューブ分散有機溶媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年発見されたカーボンナノチューブは直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の太さのチューブ状材料であり、理想的なものとしては炭素六角網目の面がチューブの軸に平行な管を形成し、さらにこの管が多重になることもある。このカーボンナノチューブは炭素ででき六角網目の数や、チューブの太さによって異なる性質を有し、将来の機械的及び機能的材料として期待されている。

【0003】

カーボンナノチューブを用いてこのような機械的及び機能的材料を製造する際には、カーボンナノチューブが均一に分散された溶媒を用いることが有益である。例えば、カーボンナノチューブが均一に分散された溶媒にポリマーを溶かすことによってカーボンナノチューブがポリマーマトリックスに均一に分散したナノコンポジットを製造することができる。また、カーボンナノチューブが均一に分散された溶媒の有する低い散乱性を利用して光学機器として用いることができる。さらに分散液の精製によってトランジスタ等の電子装置、電子放出装置や二次電池を製造する際にも利用される。例えば、炭素微粒子を用いたエミッタの形成方法としては、炭素微粒子を溶媒に分散した懸濁液を作成し、キャスト、スクリーン印刷、インクジェットなどの印刷技術を用いて基板となる支持部材上に懸濁液のパターンを形成した後、溶媒を乾燥して所望の形状を得ている。

【0004】

一般に、カーボンナノチューブ分散用の溶媒としては、水溶性溶媒や有機溶媒あるいはそれらの混合溶媒が利用できることが知られている。例えば、水、酸性溶液、アルカリ性溶液、アルコール、エーテル、石油エーテル、ベンゼン、酢酸エチル、クロロホルム、イソプロピルアルコール、エタノール、アセトン、トルエン等が使用できる旨開示されている（下記、特許文献1参照）。

【0005】

しかしながら、未だ、十分にカーボンナノチューブを溶媒に分散する方法は確立されていない。これはカーボンナノチューブ相互の凝集力（ファンデルワールス力）によって、束状及び縄状になってしまうためである。また、カーボンナノチューブの原子レベルでの滑らかな表面が溶媒に対する親和性を低下する要因となっている。したがって、カーボンナノチューブの特異で有用な性質にもかかわらず、これを均一に分散したポリマー系ナノコンポジットなどを製造することは極めて困難であり、カーボンナノチューブの各種用途への応用を事実上困難にしている。

【0006】

これまでに、カーボンナノチューブの溶媒に対する分散性を改善するために様々な試みがなされているが、必ずしも十分な効果を得ていない。

【0007】

まず、超音波をかけながらカーボンナノチューブをアセトン中に分散させる方法（下記、特許文献2参照）が提案されている。しかし、超音波を照射している間は分散できても照射が終了するとカーボンナノチューブの凝集が始まり、カーボンナノチューブの濃度が高くなると凝集してしまうということが起きてしまう。

【0008】

次に、界面活性剤を用いることも提案されている。界面活性剤としては、非イオン系界

面活性剤であるTergitol (商標) NP7を用いて超音波処理することが提案されているが、カーボンナノチューブの配合量を増加させると、カーボンナノチューブが凝集してしまい、均一な分散が得られない旨報告されている。(下記非特許文献1参照) また、単層ナノチューブを陰イオン性界面活性剤SDS水溶液中で超音波処理することにより、カーボンナノチューブ表面の疎水性と界面活性剤の疎水部を吸着させ、外側に親水部を形成して水溶液中に分散することも報告されているが(下記非特許文献2参照)、水溶性溶媒であるため、例えば、ポリマー系ナノコンポジットに応用する際、適用できる高分子は水溶性高分子に限られてしまい、応用範囲に限界がある。同様に、界面活性剤の代わりに水溶性高分子PVPの疎水部分をカーボンナノチューブの表面につける方法も提案されているが、やはり水溶性高分子であって応用範囲は限られている(下記非特許文献3参照)。

【特許文献1】特開2000-72422号公報

【特許文献2】特開2000-86219号公報

【非特許文献1】S. Cui et al. Carbon 41, 2003, 797-809

【非特許文献2】Michael J. O'Connell et al. SCIENCE VOL297 26 July 2002, 593-596

【非特許文献3】Michael J. O'Connell et al. CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 13 July 2001, 264-271

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

カーボンナノチューブを均一に分散した溶媒を用いると、カーボンナノチューブの特異な性質を利用して多様な用途へ応用が可能であるが、カーボンナノチューブ相互の凝集力、及び表面の親和力の低さから、均一に分散した溶媒を得ることは困難となっている。特に、ポリマーにカーボンナノチューブを分散させることができれば、カーボンナノチューブの分散したポリマー系ナノコンポジット得られ、極めて有用である。しかしながら、ポリマーの溶媒として多用されている極性有機溶媒へのカーボンナノチューブの分散が極めて有用であるにもかかわらず、これまでに、このような極性有機溶媒に効果的に分散させることには成功していない。

【0010】

したがって、本発明の目的は、ポリマー溶媒として有用な極性有機溶媒にカーボンナノチューブを有効に分散させることができる分散溶媒を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、アミド系極性有機溶媒、特に、NMP (Nメチルピロリドン) 及びポリビニルピロリドンからなる混合溶媒が、カーボンナノチューブの優れた分散剤としての機能を発揮することを見出したものである。

【0012】

この際、カーボンナノチューブを分散するには、超音波処理をする必要がある。超音波処理は、アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン (PVP) の混合溶媒を作製した後、カーボンナノチューブを分散する際に適用する。

【0013】

ポリビニルピロリドン (PVP) は、カーボンナノチューブの表面に吸着し、カーボンナノチューブを包むいわゆるラッピング効果を有する。したがって、カーボンナノチューブの再凝集を防止する働きがあるものと考えられる。

【0014】

これによって、カーボンナノチューブを利用したポリマー系ナノコンポジットの製造に極めて有利な方法が提供でき、また、光散乱の低減を利用した光学機器への応用等も可能

となる。

本発明は、具体的には、次の構成からなる。

【0015】

(1) カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン (PVP) からなるカーボンナノチューブ分散溶液。

(2) アミド系極性有機溶媒がN-メチルピロリドン (NMP) であることを特徴とする上記(1)に記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

(3) ポリビニルピロリドン (PVP) の添加量が0.1~10%であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

(4) ポリビニルピロリドン (PVP) の分子量が、2万~500万であることを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

(5) カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブ (SWNT) であることを特徴とする上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

(6) カーボンナノチューブとして、保留粒子径0.1~3.0 μ mのフィルター処理によって微細なカーボンナノチューブのみを含むことを特徴とする上記(1)ないし(5)のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

(7) ポリマー系ナノコンポジットにおけるカーボンナノチューブの均一分散のために使用される上記(1)ないし(6)のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

(8) 光散乱性が減少していることを特徴とする上記(1)ないし(7)のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

(9) アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散することを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

(10) アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合した後、保留粒子径0.1~3.0 μ mのフィルター処理することによって微細なカーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

【0016】

本発明で用いられるアミド系極性有機溶媒としては、具体的には、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン (NMP) などのいずれも用いることができるが、特に好ましくは、N-メチルピロリドン (NMP) を用いるとよい。これらは、多くの有機物 (低級炭化水素を除く)、無機物、極性ガスおよび高分子、特に、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂をとくことができる。したがって、カーボンナノチューブをこれらの溶媒に均一に分散することができれば、その分散液にこれらの高分子材料をとくことによってカーボンナノチューブが均一に分散したポリマー系ナノコンポジットを得ることができる。

【0017】

本発明で用いられるカーボンナノチューブには、多層のもの (マルチウォール・カーボンナノチューブ、「MWNT」と呼ばれる) から単層のもの (シングルウォール・カーボンナノチューブ、「SWNT」と呼ばれる) まで、それぞれ目的に応じて使うことができる。本発明においては、好ましくは、シングルウォール・カーボンナノチューブが用いられる。用いるSWNTの製造方法としては、特に制限されるものではなく、触媒を用いる熱分解法 (気相成長法と類似の方法)、アーク放電法、レーザー蒸発法、及びHiPco法 (High-pressure carbon monoxide process) 等、従来公知のいずれの製造方法を採用しても構わない。

【0018】

以下に、レーザー蒸着法により、本発明に好適なシングルウォール・カーボンナノチューブを作成する手法について例示する。原料として、グラファイトパウダーと、ニッケルおよびコバルト微粉末混合ロッドを用意した。この混合ロッドを665hPa (500T

orr) のアルゴン雰囲気下、電気炉により1,250℃に加熱し、そこに350mJ/PulseのNd:YAGレーザーの第二高調波パルス照射し、炭素と金属微粒子を蒸発させることにより、シングルウォール・カーボンナノチューブを作製した。

【0019】

以上の作製方法は、あくまで典型例であり、金属の種類、ガスの種類、電気炉の温度、レーザーの波長等を変更しても差し支えない。また、レーザー蒸着法以外の作製法、例えば、HiPco法、CVD法、アーク放電法、一酸化炭素の熱分解法、微細な空孔中に有機分子を挿入して熱分解するテンプレート法、フラーレン・金属共蒸着法等、他の手法によって作製されたシングルウォールナノチューブを使用しても差し支えない。

【0020】

また、カーボンナノチューブの配合量は、使用目的によっても異なるが、分散性が得られる限り特に限定されるものではない。SWNTを用いて、NMP及びポリビニルピロリドン(PVP)の混合溶液に分散した場合、最大0.05%まで分散することができる。特に好ましくは、0.005から0.05%までがよい。

【0021】

本発明で使用される超音波は、20kHz,150W及び28kHz,140Wを用い、約1時間処理することによって良好な分散効果を得ることができたが、本発明の超音波の条件はこれに限定されるものではない。配合されるカーボンナノチューブの量、アミド系極性有機溶媒の種類等によって、適宜、定めることが可能である。

【0022】

本発明で用いられるポリビニルピロリドン(PVP)の配合量は、カーボンナノチューブの配合量によって適宜定めることができるが、好ましくは分散溶媒中0.1~10%配合するとよい。ポリビニルピロリドンは、カーボンナノチューブの表面に吸着し、カーボンナノチューブを包むいわゆるラッピング効果を有することが知られている。本発明では、ポリビニルピロリドンのこのようなラッピング効果を利用して、カーボンナノチューブの凝集を防止することができる。カーボンナノチューブの配合量に対してポリビニルピロリドンの配合量が低すぎると、十分なラッピング効果が得られず、ナノチューブどうしの凝集が起きてしまう。

【0023】

本発明で用いられるポリビニルピロリドン(PVP)の分子量は特に限定されるものではなく、一般には2万~500万であれば、十分な凝集防止効果を得ることができるが、好ましくは20万~200万がよい。ナノチューブの分子量が非常に大きいため、分子量が小さすぎるとPVPが十分にナノチューブをラッピングすることができない。また、分子量が大きすぎると溶媒中におけるPVPの分子運動が低下し、十分にナノチューブをラッピングすることができない。

【0024】

本発明で使用されるフィルターは、ガラス繊維フィルター、メンブランフィルターなどが用いられる。その際、フィルターの保留粒子径は、目的に応じて適宜定めることができる。保留粒子径とは、JIS 3801で規定された硫酸バリウムなどを自然ろ過したときの漏洩粒子径により求めたものであるが、実質的には、フィルターの平均孔径に相当する。例えば、光散乱の低減を利用した光学機器に応用する場合、フィルターの保留粒子径は小さいほどよいが、一般には保留粒子径0.1~3.0μmのものをを用いることができる。

【発明の効果】

【0025】

本発明にしたがって、カーボンナノチューブをアミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドンからなる混合溶液に、超音波を照射しつつ溶解させると、カーボンナノチューブが均一に分散した分散溶媒を得ることができる。この溶液は、調製後1ヶ月を経過してもカーボンナノチューブが凝集することなく、長時間安定である。

【0026】

このように、本発明は、アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドンの混合溶液を用いることによって、カーボンナノチューブが凝集せずに均一に分散することができ、カーボンナノチューブ材料の様々な分野への応用が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下の実施例に示されるように、単層カーボンナノチューブ0.005~0.05%を、NMP溶液にポリビニルピロリドンを0.1~10%混合した溶液に超音波を照射することによって、カーボンナノチューブの分散性に極めて優れた極性有機溶媒を得ることができる。

【実施例1】

【0028】

HiPco法（高圧一酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒10gと平均分子量130万のポリビニルピロリドン（PVP）粉末100mgを加えた溶液に溶解し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径1μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

【実施例2】

【0029】

実施例1と同様のプロセスをPVPの配合量を変えて行った。HiPco法（高圧一酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒10gと平均分子量130万のポリビニルピロリドン（PVP）粉末50mgを加えて溶解し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径1μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

【実施例3】

【0030】

実施例1と同様のプロセスをPVPの平均分子量を変えて行った。HiPco法（高圧一酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒10gと平均分子量3万5千のポリビニルピロリドン（PVP）粉末100mgを加えて溶解し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径1μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかったが、いずれも実施例1よりも薄色となった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

【実施例4】

【0031】

実施例1と同様のプロセスをレーザー蒸着法で製作したカーボンナノチューブで行った。レーザー蒸着法で製作したSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒10gと平均分子量130万のポリビニルピロリドン（PVP）粉末100mgを加えて溶解し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径1μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ

、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

【実施例 5】

【0032】

実施例 1 ないし 4 で得られたカーボンナノチューブ分散溶液をそれぞれ、ブロック共重合ポリイミドの NMP 溶液に混合し、ドクターブレード法により薄膜を形成した。それぞれの薄膜を光学顕微鏡で観察したところ、ナノチューブの凝集体は観察されなかった。また、それぞれの薄膜について、顕微ラマン測定および可視・近赤外光吸収スペクトル測定を行ったところ、ナノチューブのラマンシグナルおよび光吸収が検出された。このように、本発明で得られたカーボンナノチューブ分散溶液を用いることによって、SWNT をポリマーに均一に分散できることが確認できた。

【実施例 6】

【0033】

実施例 1 ないし 4 で得られたカーボンナノチューブ分散溶液の光散乱性をそれぞれ、動的光散乱測定装置によって確認したところ、極めて低い光散乱性を有することが確認できた。

(比較例 1)

【0034】

実施例 1 と同様のプロセスを PVP を用いずに行った。HiPco 法（高圧一酸化炭素法）により製作された SWNT (1 mg) を、NMP (N-メチルピロリドン) 溶媒 10 g に入れて混合し、超音波 (20 kHz) で 1 時間処理したところ、黒濁の液を得た。

【0035】

次に、黒濁したカーボンナノチューブ分散溶液を 2 つに分離し、ガラス繊維濾紙 (GA-100、保留粒子径 1.0 μm) 及びガラス繊維濾紙 (GC-50、保留粒子径 0.5 μm) で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに透明であった。これらの液では、カーボンナノチューブが凝集しており、濾紙を通過しなかったことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明によって、カーボンナノチューブが均一に分散した極性有機溶媒が提供できるため、カーボンナノチューブを利用したポリマー系ナノコンポジットの製造、光散乱の低減を利用した光学機器への応用、電子放出用装置の製造など、多様な用途へのカーボンナノチューブ材料の製造が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】

アミド系極性有機溶媒、特に、NMP（Nメチルピロリドン）及びポリビニルピロリドンからなる混合溶媒が、カーボンナノチューブに対する優れた分散剤としての機能を発揮する。この際、カーボンナノチューブを分散するには、超音波処理をする必要がある。超音波処理は、アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン（PVP）の混合溶媒を作製した後カーボンナノチューブを分散する際に適用する。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-403504
受付番号	50301988363
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年12月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年12月 2日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 4 0 3 5 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 1 5 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.